

Treated calcium carbonate for highly filled thermosetting or thermoplastic resin compositions.

Publication number: FR2554119

Publication date: 1985-05-03

Inventor:

Applicant: OMYA SA (FR)

Classification:

- international: **C08K9/08; C09C1/02; C09C3/10; C08K9/00; C09C1/02; C09C3/10; (IPC1-7): C09C1/02; C08K3/26**

- European: **C08K9/08; C09C1/02B; C09C3/10**

Application number: FR19830017069 19831026

Priority number(s): FR19830017069 19831026

Report a data error here

Abstract of FR2554119

Finely ground calcium carbonate which is intended to be employed as filler in compositions based on thermosetting or thermoplastic resins. It consists of: - not less than 98 % of calcium carbonate whose section is smaller than 25 μ m, whose mean particle diameter is between 1 and 5 μ m and the external specific surface between 0.5 and 10 m^2/g ; and of - not more than 2 % of a solution of noncrosslinked resin which contains from 20 to 100 % of this resin and from 0 to 80 % of a solvent, or of a mixture of solvents, which is inert towards the said liquid carbonate at room temperature, with a molecular mass of between 300 and 600 and whose boiling temperature is higher than 573 K. Application to the manufacture of fillers for plastics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 554 119

(21) N° d'enregistrement national :

83 17069

(51) Int Cl⁴ : C 09 C 1/02; C 08 K 3/26.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26 octobre 1983.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 18 du 3 mai 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : OMYA SA, Société Ano-
nyme. — FR.

(72) Inventeur(s) :

(73) Titulaire(s) : Claude Pierre Prat et Georges Dovergne.

(74) Mandataire(s) : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et
Lepeudry.

(54) Carbonate de calcium traité pour des compositions fortement chargées de résines thermodurcissables ou thermo-
plastiques.

(57) Carbonate de calcium broyé finement qui est destiné à
être utilisé comme charge dans des compositions à base de
résines thermodurcissables ou thermoplastique.

Il est constitué de :

— 98 % au moins de carbonate de calcium dont la coupe
est inférieure à 25 μm , dont le diamètre moyen des grains est
compris entre 1 et 5 μm et la surface spécifique externe entre
0,5 et 10 m^2/g ; et de

— 2 % au plus d'une solution de résine non réticulée qui
contient de 20 à 100 % de cette résine et de 0 à 80 % d'un
solvant, ou d'un mélange de solvants, inerte vis-à-vis dudit
carbonate liquide à la température ambiante, de masse molé-
culaire comprise entre 300 et 600 et dont la température
d'ébullition est supérieure à 573 °K.

Application à la fabrication de charges pour des matières
plastiques.

FR 2 554 119 - A1

0

La présente invention est relative à un carbonate de calcium traité qui est destiné à être utilisé pour des compositions fortement chargées de résines thermodurcissables ou de résines thermoplastiques comme par exemple les résines polyuréthanes.

Par résines thermodurcissables, il faut notamment entendre les résines polyester et époxy.

Dans des compositions fortement chargées de résines thermodurcissables on cherche à introduire un maximum de charges qui soient les plus fines possibles. Un fort taux de charge permet de réaliser l'économie de la résine remplacée et aussi d'améliorer les propriétés mécaniques du produit final. C'est notamment le cas des compositions à base de résines polyester modifiées élastomère (bas retrait) qui sont chargées par des fibres de verre et du carbonate de calcium ; la composition obtenue peut être utilisée selon l'une des techniques suivantes connues sous leurs désignations anglo-saxonnes : "sheet molding compound" (SMC), "bulk molding compound" (BMC), "thick molding compound" (TMC) et "Z molding compound" (ZMC).

De même pour un taux de charge déterminé, on cherche à obtenir une viscosité du mélange qui soit la plus faible possible.

Selon l'art antérieur, ces résultats peuvent être obtenues de plusieurs façons qui peuvent être classées en deux catégories :

- traitement mécanique ou chimique de la charge ;
- addition d'agents chimiques actifs sur la viscosité des mélanges chargés.

Comme exemple de traitement mécano-chimiques, on citera celui décrit dans le document US-A-2 457 817 selon lequel on soumet une charge carbonatée, avant son utilisation, à une agitation intense dans un mélangeur imprimant une vitesse périphérique comprise entre 20 et 60 m/s, la température étant maintenue autour de 60°C.

Mais une opération d'agitation intense et prolongée de carbonate de calcium naturel préalablement broyé à la finesse de la charge pour polyester, se présentant donc

sous forme d'une poudre, en suspension dans l'air dans de telles conditions, ne peut être envisagée pour des raisons économiques, notamment.

Quant aux traitements chimiques, ils sont
5 généralement effectués à l'aide d'acides carboxyliques principalement. On peut citer, par exemple, les traitements par des acides gras et leurs dérivés (FR-A-1 047 087) ou par l'acide benzoïque (GB-A-2 054 541). Mais les acides gras, et d'une façon générale les acides carboxyliques, se sont avérés
10 tout à fait inefficaces pour abaisser notablement la viscosité des mélanges chargés ou pour permettre d'augmenter les taux de charge.

Les agents chimiques actifs sur la viscosité des mélanges chargés peuvent être, de façon pratiquement in-
15 différente, soit dispersés dans la charge avant utilisation (ce qui garantit la répartition dans le mélange résine-charge), soit ajoutés comme constituants de la formule complète. Ces additifs sont inertes vis-à-vis du carbonate de calcium. A titre d'exemple de tels additifs, on peut citer les alcools
20 gras (FR-A-1 047 213), les polyéthylènes glycol (JP-A-81-26.958) et plus généralement les éthers oxydes (US-A-4 210 572). Parmi ces agents chimiques abaissant la viscosité, certains ont une activité indiscutable. C'est le cas par exemple des alcools primaires aliphatiques, en particulier de ceux qui sont
25 liquides à la température de mélange des compositions polyester ; mais leur emploi est quasiment impossible dans les mélanges thermodurcis du fait de leur volatilité au-dessus de 150°C et de la toxicité des dégagements gazeux occasionnés. Par contre, ils sont utilisables pour des mélanges réticulés à
30 froid : mais comme ceux-ci sont peu chargés, cela ne présente aucun intérêt.

Les agents du type de ceux obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène sur lui-même ou sur des dérivés hydroxylés ont seulement une action de dilution du système
35 chargé. La réduction de viscosité mesurée peut être simplement obtenue par addition de quelques pourcents de styrène monomère, ce que fait habituellement l'homme de l'art en cas de visco-

sité trop élevée.

Aussi, un des objets de la présente invention est-il un carbonate de calcium broyé finement qui peut être utilisé dans des compositions à base de résines thermodurcis-
5 sables.

Un des buts de l'invention est de fournir un tel carbonate de calcium qui permet de fortement charger des compositions de résine thermodurcissable et d'en abaisser simultanément la viscosité de façon significative.

10 Un autre but de l'invention est de fournir un carbonate de calcium finement broyé qui permet d'utiliser des compositions de résine thermodurcissable selon les procédés de mise en oeuvre industriels indiqués plus haut.

Cet objet et ces buts, ainsi que d'autres qui
15 apparaîtront par la suite, sont atteints par un carbonate de calcium broyé finement qui est destiné à être utilisé comme charge dans des compositions à base de résines thermodurcissables ou thermoplastiques et qui, selon la présente invention, est constitué de :

- 98 % au moins de carbonate de calcium
20 dont le diamètre moyen des grains est compris entre 1 et 5 μ m et la surface spécifique externe entre 0,5 et 10 m^2/g ;
et

- 2 % au plus d'une solution de résine non réticulée qui contient de 20 à 100 % de cette
25 résine et de 0 à 80 % d'un solvant ou d'un mélange de solvants, inerte vis-à-vis du carbonate, liquide à la température ambiante, de masse moléculaire comprise entre 300 et 600 et dont la température d'ébullition est supérieure à 573°K.

Par résines, il faut comprendre en particulier
30 les résines polyester, époxy et polyuréthannes.

Le solvant est de préférence choisi parmi les polyéthylènes glycol et les esters organiques de l'acide phosphonique.

Selon un mode de réalisation préféré de l'inven-
35 tion, le carbonate de calcium utilisé est d'une coupe inférieure à 25 μ m.

Avantageusement, on choisit comme résine, celle dans laquelle le carbonate de calcium ainsi traité constitue la charge.

Les exemples qui suivent et qui ne présentent aucun caractère limitatif permettront à l'homme du métier de mieux mettre en oeuvre l'invention, ainsi que d'en appréhender tous les avantages.

- 5 Les deux premiers exemples concernent des carbonates de calcium traités selon les techniques connues.

Exemple 1

Dans un mélangeur de laboratoire ayant une capacité de 0,250 litre, muni d'une pale présentant un diamètre
10 de 5 cm entraînée à 1000 tr/mn environ, on ajoute 200 parties pour cent de résine d'une charge carbonatée commercialisée sous la marque MILLICARB par la Demanderesse dans une résine commercialisée par la société CRAY-VALLEY sous la marque SYNOLAC 6401.

Cette addition est effectuée en dix minutes,
15 puis le mélange est laissé au repos pendant le même laps de temps pour le dégazage. La température est relevée et la viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield RVT muni de l'axe adéquat et tournant à 20 tr/mn.

La viscosité (η) est calculée en viscosité
20 spécifique (η_{sp}) afin de tenir compte de l'effet de la température, c'est-à-dire en utilisant la formule suivante :

$$\eta_{sp} = \frac{\text{viscosité du mélange chargé} - \text{viscosité de la résine seule}}{\text{viscosité de la résine seule}}$$

25

A 30°C, la viscosité spécifique de ce mélange est de 53,7.

Exemple 2

Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, on
30 ajoute dans une résine commercialisée par la société PPG Industries sous la marque SELECTRON RS 50405, 220 parties pour cent de résine d'une charge carbonatée commercialisée par la Demanderesse sous la marque MILLICARB ou OMYA BL ou OMYA BLR3. La température reste comprise entre 27 et 30°C.

35 Dans le tableau ci-dessous, on a regroupé les viscosités spécifiques mesurées pour chaque type de carbonate de calcium.

carbonate de calcium	η spé
Millicarb	334,5
OMYA BL	168,4
OMYA BLR 3	152,2

Exemple 3

Dans un mélangeur à poudre de laboratoire ayant une capacité de 5 litres et comportant une pale tournant à 500 tr/mn, on agite deux kilogrammes de carbonate de calcium, la température étant de 50°C. Puis on refroidit l'ensemble afin que cette température ne soit pas dépassée.

Puis on ajoute goutte à goutte, une résine polyester, pure ou diluée, durant 10 minutes ; et on homogénéise le mélange ainsi obtenu pendant 15 à 20 minutes après la fin de l'addition.

Les charges suivantes constituées par des carbonates de calcium traités selon l'invention ont été préparées :

n° charge	carbonate de calcium	résine	%/carbonate de calcium
1	Millicarb	Synolac 6401	1,5
2	Millicarb	Synolac 640 (81%) Polyéthylène glycol Mw 400 (19%)	1
3	Millicarb	Synolac 6401 (50%) Disflamoll DPO (Bayer)	2
4	Millicarb		
5	OMYA BL	Selectron RS 50 405	1,5
6	OMYA BLR 3		
7	Millicarb	Selectron	
8	OMYA BL	RS 50 405 (81%)	1
9	OMYA 3	PEG : E400 (19%)	
10	Millicarb	Selectron	
11	OMYA BL	RS 50 405 (50%)	2
12	OMYA BLR 3	Disflamoll DPO (Bayer) (50%)	

Exemple 4

On compare la charge de l'exemple 1 aux charges 1, 2 et 3 de l'exemple 3, préparées dans les conditions de l'exemple 1.

Les résultats suivants ont été obtenus :

5	carbonate de calcium	charge suivant l'invention	η spé	% baisse / ex.1
	Millicarb	1	39	27
		2	43	20
10		3	38,3	29

Exemple 5

On compare les charges de l'exemple 2 avec les charges 4 à 12 de l'exemple 3, préparées dans les conditions de l'exemple 2.

Les résultats suivants ont été obtenus :

	carbonate de calcium	Charge suivant l'invention	η spé	% baisse / ex.2
20	Millicarb	4	232,9	30
		7	286,1	15
		10	173,2	48
	OMYA BL	5	103,8	38
		8	140,9	16
25		11	82,9	51
	OMYA BLR 3	6	136,1	11
		9	128,0	16
		12	112,0	26

30

Les résultats des exemples comparatifs 4 et 5 regroupés dans les deux tableaux ci-dessus montrent à l'évidence qu'en dispersant dans un carbonate de calcium une très faible quantité d'une résine telle qu'une résine polyester, époxy ou polyuréthane, on obtient une charge présentant une viscosité spécifique nettement inférieure à celle des charges traditionnelles. En effet l'addition de 1 % par rapport au carbonate de calcium, d'une telle résine permet

d'abaisser de 10 à 50 % la viscosité spécifique des mélanges ou charges obtenues selon la présente invention.

La résine choisie peut être éventuellement diluée par un solvant choisi notamment parmi les esters organiques de l'acide phosphorique, les polyéthylènes glycol, liquide à la température ambiante, dont la masse moléculaire est comprise entre 300 et 600, et le point d'ébullition supérieur à 573°K.

Tous les carbonates utilisés comme charges dans les différents exemples précédents appartiennent à une coupe inférieure à 25 μ m car le produit final obtenu, doit servir à la fabrication de pièces d'aspect : la surface de celles-ci n'est correcte que si le carbonate de calcium ne comporte pas de grosses particules (diamètre supérieur à 25 - 30 μ m).

REVENDEICATIONS

1 - Carbonate de calcium broyé finement qui est destiné à être utilisé comme charge dans des compositions à base de résines thermodurcissables ou thermoplastiques, caractérisé en ce qu'il est constitué de :

- 98 % au moins de carbonate de calcium, dont le diamètre moyen des grains est compris entre 1 et 5 μm et la surface spécifique externe entre 0,5 et 10 m^2/g ; et de

10 - 2 % au plus d'une solution de ladite résine non réticulée qui contient de 20 à 100 % de ladite résine et de 0 à 80 % d'un solvant, ou d'un mélange de solvants, inerte vis-à-vis dudit carbonate, liquide à la température ambiante, de masse moléculaire comprise entre 300 et 600 et
15 dont la température d'ébullition est supérieure à 573°K.

2 - Carbonate de calcium selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite résine non-réticulée est une résine polyester, époxy ou polyuréthane.

20 3 - Carbonate de calcium selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant est choisi parmi les polyéthylènes glycol et les esters organiques de l'acide phosphorique.

4 - Carbonate de calcium selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le carbonate de calcium
25 utilisé est d'une coupe inférieure à 25 μm .

5.- Carbonate de calcium selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite résine est celle dans laquelle le carbonate de calcium ainsi traité constitue
30 la charge.